

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平2-38081

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 F 136/06  
2/06  
4/70

識別記号

MPT  
MAZ  
MFG

庁内整理番号

8416-4J  
7107-4J  
7921-4J

⑭ 公告 平成2年(1990)8月29日

発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 補強ポリブタジエンゴムの製造法

⑯ 特 願 昭58-36690

⑰ 公 開 昭59-164313

⑱ 出 願 昭58(1983)3月8日

⑲ 昭59(1984)9月17日

⑳ 発 明 者 前 原 信 則 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内  
㉑ 発 明 者 宇 多 田 紀 文 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内  
㉒ 発 明 者 小 田 泰 史 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内  
㉓ 発 明 者 芦 高 秀 知 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分  
子研究所内  
㉔ 発 明 者 石 川 英 雄 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 宇部興産株式会社  
東京本社内  
㉕ 出 願 人 宇 部 興 産 株 式 会 社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号  
審 査 官 中 島 庸 子

1

2

㉖ 特許請求の範囲

1 1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、  
ついで1, 2重合する方法において、

1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と、これ  
らの合計量1ℓ当り20ミリモル以下の量の二硫化  
炭素と0.2〜5ミリモルの水分とを含有する不活  
性有機溶媒溶液中で、コバルト化合物を一成分と  
するシス-1, 4重合触媒の存在下に1, 3-ブ  
タジエンを重合してシス-1, 4ポリブタジエン  
を生成させ、

得られた重合反応混合液に、該重合反応混合液  
100重量部当り1〜50重量部の1, 3-ブタジエン  
を添加するとともに、前記二硫化炭素以外の  
1, 2重合触媒の一成分である一般式

AIR<sub>3</sub>

(ただし、Rは炭素数1〜6のアルキル基、フェ  
ニル基またはシクロアルキル基である)で表わさ  
れる有機アルミニウム化合物と、場合により1,  
2重合触媒の他の一成分であるコバルト化合物と  
を添加して1, 3-ブタジエンを1, 2重合し、

沸騰n-ヘキサン不溶分5〜30重量%と沸騰n-  
ヘキサン可溶分95〜70重量%とからなる最終ポリ  
ブタジエンゴムを生成させることを特徴とする補  
強ポリブタジエンゴムの製造法。

2 重合反応混合液に添加する1, 3-ブタジエン  
と有機アルミニウム化合物とが予め混合されて  
いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載  
の補強ポリブタジエンゴムの製造法。

3 重合反応混合液に添加する1, 3-ブタジエン  
と有機アルミニウム化合物の一部とコバルト化  
合物とが予め混合されていることを特徴とする特  
許請求の範囲第1項記載の補強ポリブタジエンゴ  
ムの製造法。

4 重合反応混合液に添加する1, 3-ブタジエン  
が予め0℃以下に冷却されていることを特徴と  
する特許請求の範囲第1項乃至第3項記載の補強  
ポリブタジエンゴムの製造法。

5 1, 3-ブタジエンの1, 2重合が予備重合  
と主重合との2段に分割して行なわれ、1, 2重  
合触媒は予備重合において添加されることを特徴

とする特許請求の範囲第1項乃至第4項記載の補強ポリブタジエンゴムの製造法。

#### 発明の詳細な説明

この発明は、1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、2重合して補強ポリブタジエンゴムを製造する方法の改良に関するものである。

補強ポリブタジエンの製造法としては、不活性有機溶媒中で、コバルト化合物と一般式 $\text{AIR}_n$  ( $\text{X}_{n-1}$ ただし、Rは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基またはシクロアルキル基であり、Xはハロゲン原子であり、nは1.5~2の数字である) で表わされるハロゲン含有有機アルミニウム化合物とから得られるシス-重合触媒の存在下に、1, 3-ブタジエンを重合してシス-1, 4-ポリブタジエンを生成させ、続いてこの重合系に、さらに1, 3-ブタジエンおよび/または前記溶媒を添加するあるいは添加しないで、コバルト化合物と、一般式 $\text{AIR}_n$  (ただし、Rは前記と同じである。) で表わされる有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素とから得られる1, 2重合触媒を存在させて、1, 3-ブタジエンを重合する方法が公知である (特公昭49-17666号)。

しかし、上記公報に記載されているポリブタジエンゴムの製造法は、第2工程においてコバルト化合物と一般式 $\text{AIR}_n$  で表わされる有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られる1, 2重合触媒を用いて1, 3-ブタジエンを重合する方法であり、この1, 2重合触媒の重合活性 (単位時間、単位触媒量当りの1, 2-ポリブタジエンの収量) がシス-1, 4重合触媒の重合活性に比べて著しく低く、このため単位時間当りのポリマ収量が少いという欠点を有している。さらに、上記公報に記載されているポリブタジエンゴムの製造法においては、1, 2重合触媒の成分である二硫化炭素を1, 2重合時に添加しており、この方法を連続プロセスに採用するためには、重合反応終了後、二硫化炭素を1, 3-ブタジエンや不活性有機溶媒から分離する必要があるが、二硫化炭素はこれら2成分と、特に1, 3-ブタジエンと蒸留によつては完全に分離することが困難であり、一方、二硫化炭素は水分の存在下にハロゲン含有の有機アルミニウム化合物と接触すると副反応を起こしやすく、この副反応で生成する副

反応生成物が1, 3-ブタジエンのシス重合を著しく阻害するため、二硫化炭素の取扱いがむづかしく、そのため前記の補強ポリブタジエンゴムの製造を実用化することが困難であつた。

そこで、この発明者らは、従来公知の補強ポリブタジエンゴムの製造法の有する欠点を改良することを目的として鋭意研究した結果、この発明を完成した。

すなわち、この発明は、1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、ついで1, 2重合する方法において、

1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と、これらの合計量1ℓ当り20ミリモル以下の量の二硫化炭素と0.2ミリモルの水分とを含有する不活性有機溶媒溶液中で、コバルト化合物を一成分とするシス-1, 4重合触媒の存在下に1, 3-ブタジエンを重合してシス-1, 4ポリブタジエンを生成させ、

得られた重合反応混合液に、該重合反応混合液100重量部当り1~50重量部の1, 3-ブタジエンを添加するとともに、前記二硫化炭素以外の1, 2重合触媒の成分である一般式 $\text{AIR}_n$  (ただし、Rは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基またはシクロアルキル基である) で表わされる有機アルミニウム化合物と、場合により1, 2重合触媒の他の一成分であるコバルト化合物とを添加して1, 3-ブタジエンを1, 2重合し、沸騰 $n$ -ヘキサン不溶分5~30重量%と沸騰 $n$ -ヘキサン可溶分95~70重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させることを特徴とする補強ポリブタジエンの製造法に関するものである。

この発明の方法によれば、1, 2重合時の1, 2-ポリブタジエンの収量を多くすることができるため単位時間当りのポリマー (補強ポリブタジエンゴム) の収量を増大させることができる。さらに、この発明の方法によれば、シス-1, 4重合時の重合系に二硫化炭素を存在させるにも拘らず、シス-1, 4重合は悪影響を受けず、また重合反応終了後に二硫化炭素を1, 3-ブタジエンや不活性有機溶媒から分離する必要がないため、これらの混合物を再循環して使用することができる。また、1, 2重合槽の入口においてすでに二硫化炭素の濃度が均一になっているため1, 2重合触媒による1, 3-ブタジエンの重合反応が均

5

一となり、1, 2重合槽内でのポリマーの付着量が減少し、連続運転時間を長くすることができる。

この発明の方法においては、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と、これらの合計量1ℓ当り20ミリモル以下、好ましくは0.01~20ミリモル、特に好ましくは0.01~10ミリモルの二硫化炭素と、0.2~5ミリモル、好ましくは0.5~5ミリモルの水分とを混合するなどして、溶液中に前記の量の二硫化炭素と水分とを存在させておくことが必要である。

溶液中に存在する1, 2重合触媒の成分である二硫化炭素の量が前記の量より多くても、1, 2重合触媒の重合活性は向上せずむしろ二硫化炭素の未回収量が増大するので好ましくない。また、溶液中に存在する水分の量が前記範囲外であると、シス-1, 4重合触媒および1, 2重合触媒の重合活性が低くなるので好ましくない。これら各成分を溶液中に存在させる方法、例えば各成分を混合する方法としては、それ自体公知の方法が採用できる。精製した回収溶剤を循環使用する場合など、1, 3-ブタジエンおよび不活性有機溶媒中に既に所定量の二硫化炭素または水分が含まれている場合には、不足している成分のみを添加するだけでよい。また、二硫化炭素として重合系中で分解して二硫化炭素を発生する化合物を使用してもよい。

前記の不活性有機溶媒としては、シス-1, 4ポリブタジエンを溶解することができてシス-1, 4重合触媒と1, 2重合触媒とに悪影響を及ぼさない有機溶媒であれば特に制限はないが、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、n-ヘプタン、n-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタンなどの脂環族炭化水素、およびそれらのハロゲン化合物、例えばクロルベンゼンや塩化メチレンなどが挙げられる。

不活性有機溶媒と1, 3-ブタジエンとの割合は、不活性有機溶媒と1, 3-ブタジエンとの合計量に対する1, 3-ブタジエンの割合が5~40重量%、特に10~35重量%であることが好ましい。

この発明の方法においては、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素と水とを混合す

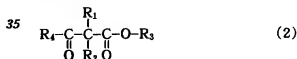
6

るなどして、溶液中の各成分の濃度を調節し、好ましくは混合液を10℃以下に冷却して、この不活性有機溶媒中で、コバルト化合物とハロゲン含有の有機アルミニウム化合物とから得られるシス-1, 4重合触媒のようなコバルト化合物を成分とするシス-1, 4重合触媒の存在下に1, 3-ブタジエンを重合してシス-1, 4ポリブタジエンを生成させる。この発明の方法においては、重合系にハロゲン含有の有機アルミニウム化合物およびコバルト化合物などのシス重合触媒成分を添加する前に、所定量の水分を存在させておくことによつて前述の二硫化炭素の副反応を抑制することができ、重合系に二硫化炭素が存在するにも拘らず、高収率でシス-1, 4ポリブタジエンを得ることができるのである。

シス-1, 4重合触媒の成分であるコバルト化合物としては、使用する不活性有機溶媒に可溶なコバルト化合物であれば特に制限はない。例えば、このようなコバルト化合物としては、コバルトのβ-ジケトン錯体またはコバルトのβ-ケト酸エステル錯体が好適に使用される。これらコバルト錯体の配位子であるβ-ジケトンとしては一般式



(式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>のそれぞれは、水素原子または炭素数1~3の脂肪族炭化水素基であり、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>のそれぞれは炭素数1~3の脂肪族炭化水素基である。)のβ-ジケトン類があげられ、また、配位子のβ-ケト酸エステルとしては、一般式

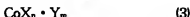


(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は前記と同じである。)のβ-ケト酸エステルがあげられる。特に好ましい錯体は、コバルト(Ⅱ)アセチルアセトナート、コバルト(Ⅲ)アセチルアセトナート、コバルトアセト酢酸エチルエステル錯体である。

またコバルト化合物として、炭素数6以上の有機カルボン酸のコバルト塩、例えばコバルトオク

トエート、コバルトナフテネート、コバルトベンゾエートなどを使用することができる。

さらに、コバルト化合物として、例えばハロゲン化コバルト錯体、すなわち一般式



(式中、Xはハロゲン原子、特に好ましくは塩素原子であり、nは2または3の整数であり、Yは配位子であり、mは1~4の整数である。)で表わされる錯体も好適に使用することができる。上式(3)において、配位子としてはハロゲン化コバルト錯体を形成することが知られている任意の配位子、例えばビリジン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルアニンなどのアミン、メチルアルコール、エチルアルコールなどのアルコールおよびN、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミドなどのN、N-ジアルキルアミドなどを挙げる事ができる。特に好ましいハロゲン化コバルト錯体としては、塩化コバルトビリジン錯体、塩化コバルトエチルアルコール錯体を挙げる事ができる。

シスー1、4重合触媒のアルミニウム成分として、ハロゲン含有の有機アルミニウム化合物が好適に使用され、例えば、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノプロマイド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライドなどを挙げる事ができる。

この発明の方法において、前記のシスー1、4重合触媒の使用量は、1、3-ブタジエン1モルに対して、ハロゲン含有の有機アルミニウム化合物が0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモル、コバルト化合物が0.001ミリモル以上、特に0.005ミリモル以上であることが好ましい。また、コバルト化合物に対するハロゲン含有の有機アルミニウム化合物のモル比(Al/Co)は5以上、特に15以上であることが好ましい。

この発明の方法においてシス重合の重合温度は、-20~80℃、特に5~50℃が好ましく、重合圧力は常圧または加圧のいずれでもよく、重合時間(シス重合槽内での平均滞留時間)は触媒濃度、モノマー濃度、重合温度などによつて異なるが通常10分~2時間の範囲が好ましい。特に、シス重合後のポリマー濃度が80~160 g/lとなる

ようにシス重合を行なうのが好ましい。また、シス重合はシス重合槽内に溶液を攪拌混合して行なう。シス重合に用いる重合槽としては、高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば、特公昭40-2645号公報に記載されている装置を用いることができる。

前記のシス重合は、シスー1、4構造含有率90%以上、特に95%以上で、トルエン30℃の固有粘度 $[\eta]$ が1.5~8、特に1.5~5であるシスー1、4ポリブタジエンが生成するように行なうのが好ましい。 $[\eta]$ を適当な値にするために、公知の分子量調節剤、例えば、シクロオクタジエン、アレンなどの非共役ジエン類、またはブテン-1のような $\alpha$ -オレフィンを使用することができる。また、シス重合時のゲルの生成を抑制するために公知のゲル防止剤を使用することもできる。

この発明の方法においては、前述のようにして得られたシスー1、4ポリブタジエン、シスー1、4重合触媒および二硫化炭素を含有する重合反応混合液に、該重合反応混合液100重量部当り1~50重量部、好ましくは1~20重量部の1、3-ブタジエンを添加する必要がある。添加する1、3-ブタジエンの温度は20℃以下、特に0℃以下が好ましい。1、3-ブタジエンの添加量が前記下限より少ないと、1、2重合時の1、2-ポリブタジエンの収量が増大しないので好ましくなく、1、3-ブタジエンの添加量が前記上限より多くても、1、2重合時の1、2-ポリブタジエンの収量は増大せずむしろ未反応の1、3-ブタジエンの回収に要するエネルギーが増大するので好ましくない。1、3-ブタジエンはそのままで添加してもよく、1、3-ブタジエンを高濃度で含む不活性有機溶媒との混合液として添加してもよい。

本発明によるシス重合では40℃以上の高温でも高活性であり、工業的には40℃以上、例えば60℃の重合温度が用いられる。しかるに、1、2重合の活性は50℃以上ではかなり低下するので、シス重合反応混合液を冷却する必要がある。1、2重合槽へ冷モノマーを加えて冷却する方法は、後述するように優れた方法である。

この発明の方法においては、重合反応混合液に所定量の1、3-ブタジエンを添加するととも

に、前記二硫化炭素以外の1, 2重合触媒の成分である一般式AIR<sub>3</sub>で表わされる有機アルミニウム化合物と、場合により1, 2重合触媒の他の成分であるコバルト化合物とを添加して1, 3-ブタジエンを重合し、沸騰n-ヘキサン不溶分5~30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶分95~70重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させる。

1, 2重合触媒のアルミニウム成分である前記の一般式AIR<sub>3</sub>で表わされる有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなどを挙げることができる。

1, 2重合触媒のコバルト成分としては、前記のシス-1, 4重合触媒の成分であるコバルト化合物として挙げられたものと同じものが挙げられる。

さらに、可溶性のコバルト化合物として(1, 3-ブタジエン)[1-(2-メチル-3-ブテニル)-π-アリル]コバルトのようなオレフィン、ジオレフィンのコバルト錯体を好適に使用することができる。また、特開昭57-125206号公報に記載されている方法によって不活性有機溶媒(重合溶媒)中で1, 3-ブタジエン存在下にコバルト化合物とトリアルキルアルミニウムとを混合させて得られるコバルトの1, 3-ブタジエン錯体を含む混合物をIn Situ法によりそのまま使用することができる。

この発明の方法において、シス重合触媒のコバルト化合物と1, 2重合触媒のコバルト化合物とが同一である場合には、シス重合時に、1, 2重合にも必要な量のコバルト化合物を合わせて添加し、1, 2重合時には有機アルミニウム化合物を添加するだけにする条件を選ぶこともできる。

前記の一般式AIR<sub>3</sub>で表わされる有機アルミニウム化合物とコバルト化合物(1, 2重合時にコバルト化合物を添加する場合)とは、不活性有機溶媒と混合して各々シス重合後の重合反応混合液に添加してもよいが、重合反応混合液に添加する前記の1, 3-ブタジエンまたは1, 3-ブタジエンを高濃度で含む不活性有機溶媒との混合液と混合して各々添加するのが好ましい。前記の1, 3-ブタジエンにコバルト化合物を加えた液にさ

らに、一般式AIR<sub>3</sub>で表わされる有機アルミニウム化合物の一部を加えるなどして1, 3-ブタジエンとコバルト化合物と有機アルミニウム化合物の一部とを混合した後、シス重合反応混合液に加えれば、1, 2重合の活性をあげることができる。この場合、1, 3-ブタジエンと混合する有機アルミニウムの量はコバルト化合物の等モル以上で10倍モル以下、特に3倍モル以下が好ましい。1, 3-ブタジエン中でコバルト化合物と有機アルミニウム化合物とを反応させることによって、コバルト化合物を1, 2重合に好適な前述の(1, 3-ブタジエン)[1-(2-メチル-3-ブテニル)-π-アリル]コバルトに高収率で変えることができる。

1, 2重合触媒の使用量は、触媒各成分の種類および組合せ、並びに重合条件によって相違するが、重合系内の1, 3-ブタジエン1モル当り、コバルト化合物が0.005ミリモル以上、特に0.01~5ミリモル、有機アルミニウム化合物が0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモル、二硫化炭素が0.001ミリモル以上、特に0.01~10ミリモルであることが好ましい。

この発明の方法において、1, 2重合の重合温度は、-20~80℃、特に5~50℃が好ましく、重合圧力は常圧または加圧のいずれもよく、重合時間は10分~2時間の範囲が好ましい。特に、1, 2重合後のポリマー濃度が80~160g/lとなるように1, 2重合を行なうのが好ましい。また、1, 2重合は1, 2重合槽にて、溶液を攪拌混合して行なう。1, 2重合に用いる重合槽としては、1, 2重合中に重合反応混合物がさらに高粘度となり、ポリマーが重合槽内に付着しやすいので、特公昭40-2645号公報に記載されているような重合槽内壁に付着したポリマーを掻取るための掻取り部材と材料推進装置(例えばねじ軸攪拌機や螺旋リボンの攪拌機)を備えた重合槽を用いることが好ましい。

1, 2重合の温度はシス重合よりも低い温度が用いられることが多く、そのため1, 2重合槽をシス重合槽よりもさらに冷却することが好ましい。しかしながら、重合槽壁へのポリマー付着量が冷却用ブラインの温度が低いと増大する傾向にあることが認められた。本発明の方法において、内部より冷モノマーを添加し、一方、冷却水の温

度を上昇させるか、冷却水の量を減少させるなどして冷却する温度をなるべく高めるか、場合によっては外部から加熱することによって重合温度をコントロールすることも可能となる。

特に、1, 2重合を予備重合と主重合との2段に分けて行ない、1, 2重合触媒は予備重合においてのみ添加することによって、1, 2重合時に生成する不活性有機溶媒に不溶な1, 2-ポリブタジエン1, 2重合槽内に付着することによって生ずる問題、例えば1, 2重合の連続運転が可能時間がシス重合のそれと比べて著しく短いこと、の改良に対して効果的である。この場合、予備重合の重合槽として前記の撹取り部材と材料推進装置とを備えた重合槽を用い、予備重合での重合時間(滞留時間)は1, 2重合の全重合時間の5~60%とするのが好ましい。

1, 2重合の際、重合系における1, 3-ブタジエンの濃度は7~35重量%であることが好ましい。

重合反応終了後ポリブタジエンゴムを取得するにはそれぞれ公知の方法を適用することができる。例えば、1, 2重合によって得られた重合反応混合物を、好ましくは重合停止槽に供給し、この重合反応混合物に、重合停止剤を添加して重合を停止した後、固形分である補強ポリブタジエンゴムを分離取得する。

前記の重合停止剤としては、ハロゲン含有の有機アルミニウム化合物および一般式 $AlR_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物と反応する化合物であればよく、例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール、水、塩酸、硫酸などの無機酸、安息香酸などの有機酸、モノエタノールアミンやアンモニア、トリス(ノニルフェニル)ホスファイトのような亜リン酸エステルあるいは塩化水素ガスなどが挙げられる。特に好ましい重合停止剤としては、亜リン酸エステルが挙げられる。これらは、単独で重合反応混合物に添加してもよく、水、アルコールや不活性有機溶媒に混合して添加してもよい。

1, 3-ブタジエンの重合を停止した後、重合反応混合物にメタノールなどの沈殿剤を加えるか、あるいはフラッシュ(水蒸気を吹きこむかあるいは吹きこまずして溶媒を蒸発除去する)し固形分である重合体を析出させ、分離乾燥してポリ

ブタジエンゴムを得ることができる。このポリブタジエンには、1, 3-ブタジエンの重合を停止した後の重合反応混合物あるいはポリブタジエンゴムのスラリーなどに老化防止剤を添加する方法などによって、老化防止剤を配合することが好ましい。また、重合反応混合物から固形分である補強ポリブタジエンゴムを分離取得した残部の、未反応の1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを含有する混合物(回収溶剤といわれる)から、蒸留を含む精製工程によって精製された1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とは循環して再使用することができる。

この発明の方法によって得られるポリブタジエンゴムは、沸騰n-ヘキサン不溶分が5~30重量%であり、沸騰n-ヘキサン可溶分が95~70重量%であり、沸騰n-ヘキサン不溶分の融点が180~215°Cである。

この発明の方法によると、最終ゴム製品にしたときに優れた物性を示す補強ポリブタジエンゴムを連続的に製造することができる。

次に実施例および比較例を示す。実施例の記載において、補強ポリブタジエンゴムの沸騰n-ヘキサン不溶分は、2gの補強ポリブタジエンゴムを200mlのn-ヘキサンに室温で溶解させた後、不溶分を4時間ソクスレー抽出器によって抽出し、抽出残分を真空乾燥し、その重量を精秤して求めたものである。また、沸騰n-ヘキサン可溶分は、上記のようにして得られたn-ヘキサン溶解分およびソクスレー抽出器による抽出分からn-ヘキサンを蒸発除去した後、真空乾燥し、その重量を精秤して求めたものである。また、補強ポリブタジエンゴムの沸騰n-ヘキサン可溶分およびシス-1, 4重合後のポリブタジエンのシス-1, 4構造含有率は赤外吸収スペクトル(IR)により測定し、沸騰n-ヘキサン不溶分の1, 2-構造含有率は核磁気共鳴スペクトル(NMR)により測定し、沸騰n-ヘキサン不溶分の融点は自記差動熱量計(DSC)による吸熱曲線のピーク温度により決定した。

また、補強ポリブタジエンゴムの沸騰n-ヘキサン可溶分およびシス-1, 4重合後のポリブタジエンの極限粘度 $[\eta]$ については30°C、トルエン中で測定した値であり、補強ポリブタジエンゴムの沸騰n-ヘキサン不溶分の環状粘度 $\eta_{sp}/C$

については、135℃、テトラリン中で測定した値である。

また、溶液中の二硫化炭素の含有量は、株式会社日立製作所製の蛍光光度検出器を持つガスクロマトグラフィーを使用し、充填剤としてクロモソ

#### 実施例 1

1, 3-ブタジエンを25.9重量%、二硫化炭素を11mg/ℓの濃度で含有するベンゼンの溶液から脱水塔により水分を除き、得られた溶液に水分を38mg (1.9ミリモル) / ℓの割合で添加後、攪拌翼付の混合槽で混合し溶解させた。この溶液を内容積20ℓの攪拌翼付混合槽に毎時52ℓの割合で供給し、ジエチルアルミニウムモノクロライドを毎時25.7g (214ミリモル) 混入し、35℃で25分間(平均滞留時間)混合した。得られた熟成液を、-5℃に冷却後、内容積20ℓのリボン型攪拌翼付のステンレス製オートクレーブで外筒に温度度調節用のジャケットを備え、-10℃のCaCl<sub>2</sub>水溶液を該ジャケットに循環させたシスー1, 4重合槽に毎時52ℓの割合で供給し、コバルトオクトエートを毎時328mg、1, 5-シクロオクタジエンを毎時61.3g、ジブチル-3, 3'-チオジプロピオネートを毎時6.7g供給し、重合温度50℃、平均滞留時間23分間にて1, 3-ブタジエンをシスー1, 4重合した。このシスー1, 4重合による1時間当りのポリブタジエン生成量は4.0kgであり、このポリブタジエンは、シスー1, 4構造含有率が97%以上であり[η](固有粘度、30℃、トルエン中)が1.9であり、200メツシュの金網を用いて測定したゲル分が0.01%以下であった。

シスー1, 4重合槽で得られた重合反応混合液を、シスー1, 4重合槽と同じ型(但し、リボン型攪拌翼にさらに掻取り用のスクレーパーが備えてある)の重合槽である1, 2重合槽に毎時52ℓの割合で供給し、35℃の1, 3-ブタジエンを毎時2.5ℓ、トリエチルアルミニウムを毎時30.2g、コバルトオクトエートを毎時312mg供給し、重合温度54℃、平均滞留時間22分間にて110r.p.m.の速度で攪拌混合下に1, 3-ブタジエンを1, 2重合した。得られた重合反応混合物を攪拌翼付混合槽に連続的に供給し、これにトリス(ノニルフェニル)ホスファイト(TNP)をコバルトオクトエートに対して2倍モル、さらに少量の水を混入

して重合を停止した。この混合物を攪拌翼付の溶剤蒸発槽(スチームストリッパー)に毎時120ℓで供給し、熱水および4kg/cm<sup>2</sup>の飽和水蒸気を供給し、混合物を熱水中に分散させ溶剤を蒸発させた。

蒸発槽からスラリーを抜き出し、水と分散ポリブタジエンの屑(クラム)とを分離した後、クラムを常温で真空乾燥して補強ポリブタジエンゴムを得た。

30時間連続的に重合して、重合時間(平均滞留時間)1時間当たり平均4.6kgの補強ポリブタジエンゴムが得られた。この補強ポリブタジエンゴムは、沸騰n-ヘキサン不溶分が10.2%であり、この沸騰n-ヘキサン不溶分は融点が206℃であり、還元粘度 $\eta_{sp}/C$ (135℃、テトラリン中)が2.7(dℓ/g)であり、1, 2-構造含有率が92.9%であり、沸騰n-ヘキサン可溶分はシスー1, 4構造含有率が97.0%であり、[η]が2.1であった。

重合反応終了後、1, 3-ブタジエンのベンゼン溶液を毎時50ℓの割合で30分間流した後、重合槽内の攪拌翼および内壁に付着しているポリマーをかきおとし、真空乾燥して付着ポリマーを得た。付着ポリマー量は、シスー1, 4重合槽では18g(うちゲル分が3g)であり、1, 2重合槽では98gであった。

#### 実施例 2

1, 2重合槽に加える各成分の添加方法を、トリエチルアルミニウムをを1, 3-ブタジエンに添加混合して1, 2重合槽に供給した他は実施例1と同様に実施した。結果をまとめて第1表に示す。

#### 実施例 3

1, 2重合槽に加える各成分の添加量を、1, 3-ブタジエンを毎時1.5ℓ、トリエチルアルミニウムを毎時30.8g、コバルトオクトエートを毎時411mg、1, 2重合槽に供給した他の実施例2と同様に実施した。結果をまとめて第1表に示す。

#### 実施例 4

1, 2重合槽に加えるトリエチルアルミニウムのうちの一部(コバルトオクトエートの1.5倍モル)とコバルトオクトエートとを1, 3-ブタジエンに添加混合して得られた混合液を1, 2重合槽に供給した他は実施例1と同様に実施した。結

果をまとめて第1表に示す。

# 実施例 5

トリエチルアルミニウムを1, 3-ブタジエンに添加混合した後-10℃に冷却した混合液を1, 2重合槽に供給し、1, 2重合槽に供給する冷却水の量を減少させた他は実施例2と同様に実施し

た。結果をまとめて第1表に示す。

# 比較例 1

1, 2重合槽に二硫化炭素を供給し、1, 3-ブタジエンを供給しなかつた他は実施例1と同様に実施した。結果をまとめて第1表に示す。

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
1, 2重合層へ供給する各成分						
1, 3-ブタジエン $g/時間$	2.5	2.5	1.5	2.5	2.5	0
トリエチルアルミニウム $g/時間$	30.2	30.2	30.8	30.2	30.2	30.2
コバルトオクトエート $mg/時間$	312	312	411	312	312	312
各成分の供給方法	別々	〔トリエチルアルミニウムを1, 3-ブタジエンと混合して添加〕		〔コバルトオクトエートを1, 3-ブタジエンに加え、さらにトリエチルアルミニウムの一部を加えて後添加〕		〔トリエチルアルミニウムを1, 3-ブタジエンと混合して添加〕
重合温度 $^{\circ}C$	45	45	45	45	45	45
平均滞留時間 分	22	22	22	22	22	23
補強ポリブタジエンゴム						
収量 $kg/時間$	4.6	4.7	4.7	4.8	4.7	4.3
沸騰n-ヘキサン不溶分						
割合 $\%$	10.2	10.6	10.6	13.8	10.7	7.7
融点 $^{\circ}C$	206	206	206	205	206	206
還元粘度 $\eta_{sp}/C$	2.7	2.8	2.9	2.6	2.8	2.6
1, 2構造含有率 $\%$	92.9	92.6	93.0	92.7	93.0	93.2
沸騰n-ヘキサン可溶分						
〔 $\eta$ 〕	2.1	2.1	2.1	2.0	2.1	2.1
シス1, 4構造含有率	97.0	97.2	97.1	97.0	97.1	97.1
1, 2重合層でのポリマー付着量 $g$	98	68	65	80	40	131